

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07029901 A**

(43) Date of publication of application: **31.01.95**

(51) Int. Cl

**H01L 21/316**

**H01L 21/205**

(21) Application number: **05169122**

(22) Date of filing: **08.07.93**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

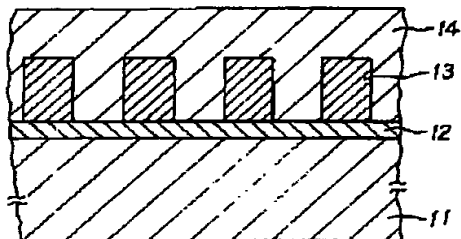
(72) Inventor: **SATO NOBUYOSHI  
NAKANO TADASHI  
OOTA TOMOHIRO**

**(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To form the insulating film of a semiconductor device formed on polycrystalline silicon, which film is excellent in burying property and film quality having no voids.

**CONSTITUTION:** A thermal oxidation film 12 is formed on the surface of a silicon wafer 11, a poly silicon wiring 13 is formed on the film 12, coating process with organic compound like ethanol is performed, and then an insulating film 14 is formed by chemical vapor growth. By treating the base surface with organic compound in the above manner, an insulating film which is excellent in burying property and film quality having no voids can be formed.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 2 9 9 0 1

(43)公開日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 1 月 3 1 日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

H01L 21/316

21/205

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 1 6 9 1 2 2  
(22)出願日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 7 月 8 日

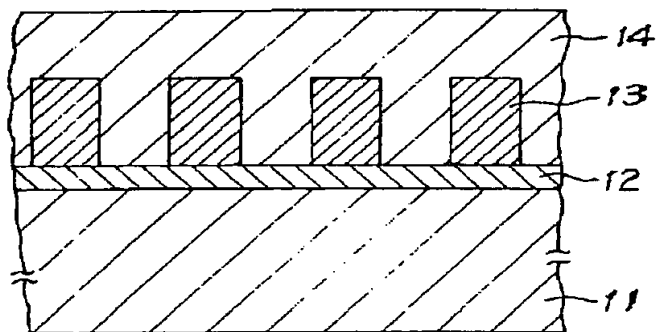
(71)出願人 0 0 0 0 0 1 2 5 8  
川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2  
8 号  
(72)発明者 佐藤 伸良  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内  
(72)発明者 中野 正  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内  
(72)発明者 太田 与洋  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内  
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 多結晶シリコン上に形成する半導体装置の絶縁膜として、埋め込み性が良好であるとともにポイドを有しない優れた膜質のものを形成する。

【構成】 シリコンウェファ11の表面に熱酸化膜12を形成し、その上にポリシリコン配線13を形成した後、エタノールなどの有機化合物を塗布処理し、しかるのちに絶縁膜14を化学気相成長により形成する。このように下地表面を有機化合物により処理することにより、埋め込み性が良く、ポイドがなく、良好な膜質の絶縁膜を形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、下地に多結晶シリコンを選択的に形成し、この下地及び多結晶シリコンの表面を有機化合物で処理した後、前記絶縁膜を化学気相成長により形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体装置の製造方法、特に多結晶シリコンの上に形成される絶縁膜を化学気相成長により形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、VLSIデバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきている。サブミクロン加工が進むに伴って半導体基体表面の凹凸はますます激しくなり、アスペクト比が大きくなり、この凹凸がデバイス製造上の制約となってきている。このような問題の解決のために最も強く望まれているのが、層間絶縁膜の平坦化技術である。

【0003】サブミクロンデバイス用の層間絶縁膜に要求される特性としては、サブミクロンオーダーのスペースをもつ高アスペクト比の配線パターンスペースを良質の絶縁膜で埋め込むことなどがある。このような要求を満たす層間絶縁膜の形成方法として有機シラン及び無機シランを原料ガスに用いる化学気相成長法(CVD法)が知られている。また、CVD法としてはプラズマCVD、常圧CVD法、減圧CVD法、加圧CVD法、光励起CVD法などが従来より提案されている。

【0004】これらの内、有機シランを原料ガスとし、これにオゾンガスを加えて常圧CVD法で形成した絶縁膜、すなわち常圧オゾン-有機シランCVDシリコン酸化膜は、その平坦性が特に優れていることから最も期待されている方法の一つである。このようなオゾン-有機シランの混合ガスをを用いる常圧CVD法は、例えば特開昭61-77695号公報や「電気化学」56、No.7(1988)、527～532頁などに記載されている。有機シランとしてはTEOS(tetraethoxyorthosilicate)、TMOS(tetramethoxyorthosilicate)、OMCTS(octamethylcyclotetrasiloxane)、HMDS(hexamethyldisiloxane)、TMCTS(tetramethylcyclotetrasiloxane)、SOB(trimethylsilyl borate)、DADBS(diacetoxydi-tertiary-butoxysilane)、SOP(trimethylsilyl phosphate)などが知られている。

【0005】また、最終保護膜として用いられる絶縁膜においても、VLSIデバイスの高集積化、高密度化に伴い、その被覆性と、素子の信頼性に影響を与える膜質の向上が強く要求されている。これは主に素子外部からの水分等の侵入を防ぐためである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の

有機シランを原料ガスとするCVD法による絶縁膜の形成方法においては、成膜速度の下地依存性により、下地材質によっては段差間(配線間)の埋め込み性が悪くなるとともに膜中にボイドが発生するという欠点がある。特に素子構造が微細化されるに伴ってアスペクト比の大きな段差が形成されるようになるので、このようなボイドが発生される可能性が大きくなっている。このように有機シラン-CVD膜が大きな下地依存性を有することは、例えば平成3年に発行された「電気学会論文A」、111巻7号の652～658頁に記載されている。このように埋め込み性が悪化したりボイドが形成されると、配線間のリーク電流が増加したりして素子特性に悪影響を及ぼすことになる。

【0007】さらに、従来の有機シランを用いたCVD膜は、膜中に水分等を含む多量の炭素化合物(未反応物)が混入しているため、膜質が悪く、耐吸湿性が悪いとともにクラックが発生する欠点がある。また膜中の水分は、ピアボイズニング、Al配線のコロージョンホットキャリア耐性の劣化、誘電率の増加(信号の遅延)等をも招いてしまう。耐吸湿性を補うために厚膜とすると膜中にクラックが発生し易くなり、素子の信頼性を損なう欠点がある。

【0008】この発明は、上述した従来の絶縁膜形成方法の欠点を有利に解消するもので、特に下地に多結晶シリコンが形成されている場合において、絶縁膜が段差間の埋め込み性及び膜中のボイドの解消において優れており、したがってサブミクロンデバイスの絶縁膜として使用するのに有効であるとともに優れた膜質を有し、クラックの発生もなく、しかも製造工程を減らすことによつてスループットを向上させることができる絶縁膜の形成方法を提案することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明による半導体装置の製造方法は、半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、下地に多結晶シリコンを選択的に形成し、この下地及び多結晶シリコンの表面を有機化合物で処理した後、前記絶縁膜を化学気相成長により形成することを特徴とする。

【0010】この発明において、下地の代表例としてはSiの熱酸化膜が挙げられるが、その他SiH<sub>4</sub>あるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜であってもよい。また、多結晶シリコンとしては、リンなどの不純物をドーブした多結晶シリコンを含む。ここにおいて、不純物のドーブ法は任意である。

【0011】メタノール、エタノールを例とする有機化合物の具体的処理法としては、半導体ウェファをスピンさせながら塗布するスピンコート処理(塗布処理)、有機化合物の蒸気を半導体ウェファに吹きつける蒸気処理、半導体ウェファを有機化合物の溶液中に浸漬する浸漬処理、有機化合物の溶液をスプレーするスプレー処

理、有機化合物のシャワーに半導体基板を通過させるカーテンフローコート処理など、種々の処理法が可能であり、スピンコート法が有機化合物の消費量が少なく、均一な塗布ができ、乾燥も同時でできることから最も好適である。

【0012】前記の有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族飽和多価アルコール、アルデヒド、エーテル、ケトン、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物が挙げられ、具体的に以下のような物質を用いることができる。

【0013】脂肪族飽和一価アルコール類：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

脂肪族不飽和一価アルコール類：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール

芳香族アルコール類：ベンジルアルコール、フルフリルアルコール

脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

アルデヒド：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

エーテル：ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコール

ケトン・ケトアルコール：アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、γ-ブチロラクトン、炭酸プロピレン

カルボン酸：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

ニトロアルカン：ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

アミン：エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、

トリnプロピルアミン、トリnブチルアミン

アシルニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

酸アミド：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

複素環式化合物：ピリジン、キノリン、ピロール、ピベリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

この発明においては、このような有機化合物の1種で下地処理するか、又は2種以上を同時にもしくは順次に処理することができる。

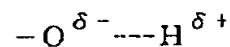
【0014】

【作用】このようなこの発明による半導体装置の製造方法によれば、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの酸化膜上に多結晶シリコンを選択的に形成して、この下地酸化膜及び多結晶シリコンの表面を有機化合物処理すると云った簡単な処理を行った後に、化学気相成長によって絶縁膜を形成することによって、この絶縁膜の下地依存性を解消でき、段差間への埋め込み性に特に優れているとともに膜中の水分が少なく、ポイドやクラックも少ない良好な膜質を有する絶縁膜を形成することができる。

【0015】このように下地の絶縁膜及び多結晶シリコンの表面を有機化合物処理することによって段差間への埋め込み性が良好で膜質の良好な絶縁膜が形成される理由は明確には解明できていないが、次のように考えることができる。

【0016】〔1. 下地絶縁膜表面のエタノール処理による変成〕下地の絶縁膜として使われるSiH<sub>4</sub>あるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜、Siの熱酸化膜はいずれも非晶質のSiO<sub>2</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>に近い組成のものである。非晶質SiO<sub>2</sub>の最表面は、プロセス中あるいは大気雰囲気中の水によって容易に水和され、Si-OHのシラノール型の構造となっていることが多い。表面に存在するSi-OHは、電気陰性度の高いSi側に電子が引きつけられているため、全体として

【化1】



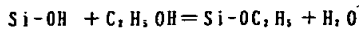
の形に強く分極しており、大きな双極子モーメントを持っている。Si-OHには、この分極のために極性の高い分子である水やアルコールなどを強く吸着する性質がある。

【0017】このように表面がSi-OH型構造になる絶縁膜に、前述した有機化合物処理を施して作用させると、以下①、②の挙動が生じると推定される。

①多くの有機化合物はSi-OHの分極の作用で表面に吸着される。その吸着される強さは有機化合物の側の極性で異なり、シクロヘキササンやベンゼン等の無極性物質は表

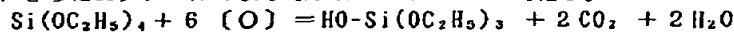
面に吸着され難く、低級アルコールやアセトニトリル、低級カルボン酸など高い極性の物質は強く吸着され、さらに中程度の極性を有するジオキサンやケトン類はその中間の強さで吸着されると予想される。

【0018】の一方、Si-OH は、プロトンを放出するルイス酸(Lewis acid)としても働き、他の活性な水酸基を持つ有機化学物質と相互作用する。典型的な例がアルコールとの間で起きるアルコキシ基の交換反応であり、例えばエタノール： $C_2H_5OH$ との間で

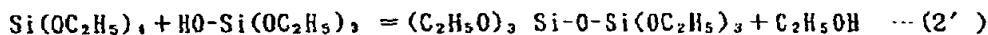
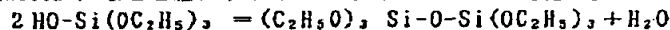


のようなエステル化反応が起こる。ここで形成されるSi- $OC_2H_5$ の結合は極めて強固であり、Siの自然酸化膜の上に形成されたSi- $OC_2H_5$ は400℃の酸化性雰囲気でも数十分以上の寿命を有する。

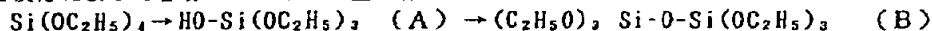
【0019】以上のように、有機化合物による気相あるいは液相での処理によって、当該有機化合物分子の化学的吸着が起こり、さらにエタノールのようなアルコール



【0021】すなわちSiに結合しているエトキシ基が酸素原子による酸化を受けて分解し、シラノールを残す反応である。(1)式では最終的な酸化生成物を $CO_2$ と $H_2O$ としたが、実際にはその中間段階として、エタノール( $C_2H_5OH$ )、メタノール( $CH_3OH$ )、アセトアルデヒド( $CH_3CHO$ )、フォルムアルデヒド( $HCHO$ )、酢酸( $CH_3COOH$ )、ギ酸( $HCOOH$ )などを經由するものと考えられ



気相中でのシラノールの寿命は一般に短いと考えられるので、シラノール中間体(A)は、比較的短命で、(2)、(2')などの縮合反応によって容易にシロキサン重合体



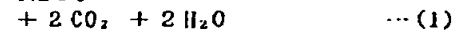
【0023】前述のシラノール中間体(A)は、分子内に活性なSi-OH基をもっているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着されやすい。一方シロキサン中間体(B)は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着はされにくいと考えられる。

【0024】したがって、 $O_3$ -TEOSの熱CVD反応において、シラノール中間体(A)が成膜に主に寄与する場合は、(A)の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余ったエトキシ基のオゾン酸化によりポリシラノール( $Si(OH)_n, n > 1$ )化し、そして生成したシラノールが新たな吸着サイトとなり、ここへ気相中成膜種(A)が再び吸着する、というように進行すると考えられる(吸着-分解機構)。この(A)の反応は、活性であるために中間体のライフタイムが短く、付着係数が大きくなり、(A)の供給されやすい部位への吸着が高速に起こり、ステップカバレッジは悪化するこ

類による処理ではエステル化反応も起こるものと考えられる。いずれにしても、このように吸着しないしはエステル化されたシラノールは、以後吸着能力を失い、不活性な表面状態に変わることになる。したがって、多結晶シリコンの表面も有機化合物で処理されることも相まって、下地の絶縁膜表面と多結晶シリコン表面とは、同一の表面状態となる。

【0020】(2.  $O_3$ -TEOS系の気相化学反応と気相中成膜化学種)ところで $O_3$ -TEOSの熱CVD反応では、成膜に寄与する二種類の間mediate化学物質(成膜化学種)が気相中に存在するとされている。一つはシラノール基を有するもの： $HO-Si(OC_2H_5)_3$ 、(A)で、次のようなTEOS( $Si(OC_2H_5)_4$ )と原子状酸素[O]の化学反応で生成すると考えられる。なお、TEOSと $O_3$ は直接は反応せず、反応の開始は $O_3$ の熱分解で発生する原子状酸素[O]から起こるとされている。

【化2】



る。

【0022】もう一つの間mediateは、シロキサン重合体： $(C_2H_5O)_3Si-O-Si(OC_2H_5)_3$ 、(B)である。これば上記(1)式で生成するシラノール中間体(A)の縮合によって(2)あるいは(2')のような反応によって形成されるものと考えられる。

【化3】



(B)に変化するものと考えられる。

【化4】

となる。またシラノールがそのまま膜内残存する確率も上がるので、得られた酸化膜の膜質やその均一性は相対的に悪く、表面などに吸着される水分量も多い傾向になってしまう。

【0025】これと対照的にシロキサン重合体中間体(B)が成膜に主に寄与する場合、吸着が起こりにくいため、基板表面への重合体の界面張力による拡散(流動)が成膜を支配するものと考えられる。表面に拡がった重合体は再度オゾン酸化によるシラノール化と重合を受けるが、表面に現れるフリーのシラノール密度は小さいと考えられるので、気相中成膜種(B)は再び流動で堆積されると考えられる(重合-流動機構)。この中間体(B)のライフタイムは長いので、ステップカバレッジが上がり、フローライクな形状となる。膜表面及び内部の残存シラノールは減少するため、膜質は相対的に良くなる。

【0026】(A)、(B)いずれの中間体が支配するにおいても、熱あるいは過剰のオゾンによって堆積され

た化学種は最終的に分解・酸化されてSi-O-Siのネットワークを形成し、化学量論比に近い非晶質SiO<sub>2</sub>に近づく。なお、(A)、(B)のどちらか一方だけが成膜に関与するということではなく、常に2種の化学種が関与していると考えられ、オゾン濃度や成膜温度などの成膜パラメータや下地の表面状態によって(A)、(B)の成膜に関与するバランスが変化するものと考えられる。

【0027】(3. 下地の表面状態と気相化学反応の関係) 上記メカニズムの説明から明らかなように、気相中の成膜化学種のバランスによって成膜後の形状は大きな変化を受ける。ここにおいて、下地表面に有機化合物処理を施すことのない従来法では、下地の絶縁膜にSi-OH吸着サイトが高い密度で分布しており、そのため、0<sub>2</sub>-TEOSの成膜の際は、気相中化学種のうち、シラノール中間体(A)がその大きな分極によって、重合反応を待たずに直ちに絶縁膜表面に吸着される一方で、多結晶シリコン表面にはあまり吸着されないものと考えられる。絶縁膜表面に吸着されたシラノールは、直ちにオゾンあるいは熱による酸化を受けて新たな吸着サイトとなり得るシラノールが生成したり、他のシラノール中間体(A)による付加を受けることで、以後ずっと(A)が支配的な吸着-分解機構による膜堆積が継続して進行する。また、シロキサン重合体(B)による堆積も、割合は少ないが(A)と平行して進行すると考えられ、二つの成膜種の混在による膜質の局所的な変動が起こり、これがBH<sub>3</sub>Fでエッチングしたときのむらの原因になっている可能性があると考えられる。しかも、多結晶シリコン表面では、シロキサン重合体(B)による堆積が支配的になっていると考えられるから、この点が膜質の下地依存性の原因になっていると思われる。

【0028】これに対して、この発明に従い、下地絶縁膜を有機化合物で処理し、下地表面の吸着活性なシラノールを全て潰した場合は、多結晶シリコン表面と同様に0<sub>2</sub>-TEOSの成膜の際にシラノール中間体(A)が下地の絶縁膜に吸着されることはなくなる。したがって気相中での滞留時間が伸び、シロキサン重合体(B)に変化する確率が上がるため、気相中成膜化学種の中で(B)の割合が高くなる。(B)のシロキサン重合体は、基板表面を界面張力によって覆うように拡がる。しかもこの重合体は活性なシラノールをもっていないので、膜表面が(B)で一度覆われると、シラノール中間体(A)は以降も吸着されず、以降の堆積では全てシロキサン重合体(B)の流動が主体となって進行することになって、埋め込み性、平坦性、膜質の良好な酸化膜が形成されると考えられる。

【0029】以上述べたとおり、成膜前の基板の状態は、後の成膜機構に最後まで決定的な影響を与え得ることになる。この発明に従う有機化合物による成膜前処理は、上記メカニズムから推測されることによれば、下地表面の活性吸着サイトにすべて有機化合物が吸着され

ば完全な効果が得られ、約400℃の成膜温度において脱離されない有機化合物であればいずれの有機化合物でも構わないのであり、特に、極性の高いアセトニトリルやエステル化作用のある低級アルコールは、この成膜温度においても脱離されず安定に残存しており、最も適切なものであろうと考えられる。

【0030】なお、界面張力によってシロキサン重合体が流動する、成膜の最も初期の過程において、この重合体と基板表面との間の界面張力の絶対値は、最終のフロー形状に影響を与える可能性が高い。すなわち重合体と有機化合物処理済み基板表面との濡れ性が重要であり、有機化合物種としては、処理により重合体に良く濡れる化学種を吸着あるいはエステル化させることが、良いフロー形状を得るためには望ましい。重合体と同一の官能基を持つエタノールや2-エトキシエタノールによる処理が実際にも好ましい結果を与えているのも、そのためだと推察される。

【0031】これは理論および実験の結果に基づいたものではあるが、あくまでも推論であり、この発明はこのような推論によって技術的範囲が限定されるものではないことは勿論である。

【0032】以上述べた有機化合物処理の後には、化学気相成長(CVD)法によって絶縁膜を形成する。この化学気相成長の際は、有機けい素化合物を原料とすることが好ましいが、無機シランであってもよい。この有機けい素化合物としてはTEOS、TMOS、OMTCS、HMDS、SOB、DABDS、SOPなどを代表例とする以下の有機けい素化合物が挙げられる。

【0033】テトラアルコキシシランとして次のとおり：テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラnプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラnブトキシシラン

【0034】アルキルアルコキシシランとして次のとおり：メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリンプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリンプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジnプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン

メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン

【0035】ポリシロキサンとして：テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン

【0036】シクロシロキサンとして次のとおり：オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシクロトリシロキサン

【0037】ジシロキサンとして次のとおり：ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシジシロキサン、ジ1チルテトラメトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

【0038】アルキルシランとして次のとおり：モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン

アリルトリメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

【0039】シリルアミンとして次のとおり：ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

【0040】シラン窒素誘導体として次のとおり：アミノプロピルトリエトキシシラン

トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイド

【0041】シラザンとして次のとおり：ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン

オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

【0042】ハロゲン化シラン及び誘導体として次のとおり：トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリnプロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン

ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシリルアイオダイド。

【0043】さらに、トリス(トリメチルシロキシ)ボラン(SOB)、トリス(トリメチルシロキシ)ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジ-tert-ブトキシシラン(DADBS)なども用いることができる。

【0044】これらの有機けい素化合物は、単独で用いるか又は2種以上を混合して用いることができる。混合して用いる場合の混合割合は、適当に定めればよい。

【0045】無機シランとしては、シラン、ジシラン、トリシランテトラシランがあり、その他、モノクロルシラン、ジクロルシラン、トリクロルシラン等のクロルシランも用いることができる。これらの無機シランについても、2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0046】化学気相成長は、常圧又は減圧CVD法(1~760 Torr)が好適であり、原料に無機シランを用いる場合は、プラズマCVD法も適用できる。原料の有機けい素化合物は、恒温されたバブラーに供給し、窒素、酸素、ヘリウムなどをキャリアガスとしてバブリングし、成膜チャンバに輸送する。バブリング後の配管は凝結防止のため、加温されることが望ましい。また、反応ガスには、酸素、あるいはオゾン濃度0.1 vol%以上好ましくは5 vol%以上含む酸素ガスを用いる。さらに窒素などの不活性ガスで適宜希釈することも可能である。これら有機けい素化合物と反応ガスとキャリアガスとの流量比は特に限定されない。原料に無機シランを用いる場合は、反応ガスとして酸素、亜酸化窒素、一酸化窒素等を用いる。その際、窒素、水蒸気、二酸化炭素等を混合させてもよい。絶縁膜の成膜温度は200~700℃である。

#### 【実施例】

【0047】(実施例1)図1に示すように、シリコン基板11を酸素雰囲気中で950℃の温度で30分間加熱して膜厚が500Åの熱酸化膜12を形成した。次に、多結晶シリコンを0.5μm厚で形成したのち、選択的にエッチングを行うことにより、ライン幅0.3μm、スペース幅0.3μmの多結晶シリコン配線13を形成した。

【0048】次に、表面をエタノールによって処理した。この下地処理はスピニングコートを用い、シリコンウエファを2000rpmで回転させながら5ccのエタノールを3秒間塗布し、さらに10秒間回転させて乾燥を行ったものである。このような下地処理を行った後に、シリコンウエファをCVD反応チャンバへ搬送して常圧熱CVD法により膜厚が6000Åのオゾン-TEOS CVD XSG膜14を形成した。この際の成膜条件は以下のようにした。

成膜温度：413℃

成膜時間：360秒

ガスバブラーへの窒素ガス流量：1.7SLM

恒温槽温度：65℃

オゾン濃度：120g/m<sup>3</sup>

キャリア窒素ガスの流量：18SLM

【0049】以上のようにして形成された多結晶シリコン配線間には、オゾン-TEOS CVD XSG膜が完全に埋め込まれており、さらに内部にボイドも発生していない良好な膜質を有するものであった。

【0050】(実施例2)シリコン基板を酸素雰囲気中で950℃の温度で30分間加熱して膜厚が500Åの熱酸化膜を形成した。次に、多結晶シリコンを0.5μm厚で形成した。ここまでは、実施例1と同様である。次いでこの多結晶シリコン上にリンを含む膜を堆積した後、拡散させて30Ω/□のシート抵抗となるように熱処理した。すなわち、多結晶シリコン膜を形成した後、POCl<sub>3</sub>のバブリング温度を25℃とし、バブリング用窒素の流量を400SCCMとし、酸素ガスの流量を500SCCMとし、窒素キャリアガスの流量を5SLMとして熱処理炉に供給し、850℃



11

12

の温度で10分間、PSG (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含む)の堆積を行った。引き続き窒素ガスを10 SLMの流量で供給しながら20分間、850℃の温度に保持してリン拡散を行った。多結晶シリコン上のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含むPSG膜をHFにより除去したのち、このP拡散多結晶シリコンを選択的にエッチングを行うことにより、ライン幅0.3 μm、スペース幅0.3 μmの多結晶シリコン配線13を形成した。

【0051】次に、表面をエタノールによって処理した。この下地処理はスピンコータを用い、シリコンウエファを2000 rpmで回転させながら3CCのエタノールを2秒間塗布し、さらに10秒間回転させて乾燥を行った。このような下地処理を行った後に、シリコンウエファをCVD反応チャンバへ搬送して膜厚が6000Åのオゾン-TEOS CVD NSG膜を形成した。この際の成膜条件は実施例1と同一である。以上のようにして形成されたポリシリコン多層配線間にはオゾン-TEOS CVD NSG膜が完全に埋め込まれており、さらに内部にボイドも発生していない良好な膜質を有するものであった。したがって、ポリシリコン配線73-1~73-3も良好な形状を有するものであった。

【0052】(比較例1)上述した実施例1において、オゾン-TEOS CVD NSG膜を形成する以前に下地処理を行わないものであり、その他の条件は実施例16と全く同様とした。その結果、図2に示すようにオゾン-TEOS CVD NSG膜には多くのボイドが形成されていた。

【0053】(比較例2)上述した実施例2において、オゾン-TEOS CVD NSG膜を形成する以前に下地処理を行わないものであり、その他の条件は実施例16と全く同様とした。その結果、オゾン-TEOS CVD NSG膜には多くのボイドが形成されていた。

【発明の効果】上述したように、この発明による半導体装置の製造方法においては、化学気相成長によって絶縁膜を形成する前に、下地表面を有機化合物で処理するといつて極めて簡単な処理によって、段差への埋め込み性や平坦性が良く、内部にボイドもなく、しかも水分の含有量も少ない良質の絶縁膜を形成することができる。また、このようにして形成された絶縁膜は耐吸湿性も優れたものとなるとともに下地処理は簡単に行うことができるので、スループットの劣化もない。

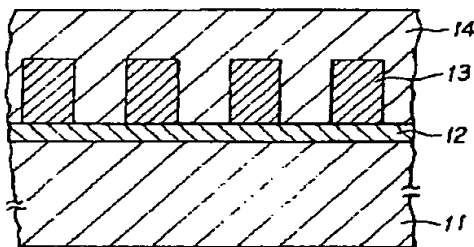
【図面の簡単な説明】

【図1】図1はこの発明の実施例1において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図2】図2は比較例1において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

- 20 11 シリコン基板  
12 熱酸化膜  
13 ポリシリコン配線  
14 オゾン-TEOS CVD NSG 膜

【図1】



【図2】

